

УДК 921/793

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ИЗ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ МЕТОДОМ ДИФФУЗИОННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

*Докт. техн. наук, проф., член-кор. НАН Беларуси ПАНТЕЛЕЕНКО Ф. И.,
канд. техн. наук ОКОВИТЫЙ В. А., асп. ПАНТЕЛЕЕНКО А. Ф.*

Белорусский национальный технический университет

Анализ различных групп порошков, известных в мировой практике показывает, что самофлюсующиеся порошки являются важным классом материалов для получения защитных покрытий наплавкой и напылением. Они представляют собой многокомпонентные гетерогенные системы на основе Ni, Co, Fe, содержащие мягкую α или γ матрицу и твердые дисперсные включения карбидов, боридов, силицидов. Преимуществами гетерогенного покрытия являются значительно больший ресурс работы, высокие триботехнические характеристики, меньшая хрупкость, возможность осуществления доводочных операций механической обработки. Весьма перспективны эвтектические композиции, для которых наблюдается экстремальный характер зависимости износостойкости от количества избыточных боридных, карбидных и других твердых фаз. И хотя при наплавке известных самофлюсующихся порошков на никелевой основе также формируются покрытия эвтектического типа, которые обладают высоким комплексом эксплуатационных характеристик, существенным недостатком их является невозможность регулирования типа структуры и получения требуемого соотношения мягких и твердых фаз для конкретных условий работы покрытия. При этом самофлюсующиеся порошки на основе никеля и кобальта имеют высокую склонность к трещинообразованию при наплавке, плохо подвергаются механической обработке и самое главное в

настоящий момент имеют очень высокую стоимость (более 70 дол. США за 1 кг). В то же время в наличии большое количество отходов обработки сталей, неостребованных порошков аустенитных сталей крупных фракций. Таким образом, учитывая все вышесказанное, а также неостребованность в большинстве случаев высокого комплекса эксплуатационных характеристик покрытий из самофлюсующихся порошков на никелевой основе, ограниченность номенклатуры самофлюсующихся порошков на железной основе, очевидна необходимость решения научно-технической проблемы разработки нового класса недорогих эффективных самофлюсующихся порошков на основе сталей аустенитного класса и композиционных защитных покрытий из них с требуемыми свойствами.

Выбор метода и среды для диффузионного легирования порошков из аустенитных сталей. Анализ существующих методов и способов борирования с точки зрения технологичности, распространенности в промышленности и применимости для обработки порошковых материалов показывает, что наиболее предпочтительна обработка в порошковых средах. Борирование в жидких средах неприемлемо в связи с возникновением проблемы извлечения обработанных порошков из расплавов и их очистки. Обработка в растворах электролитов не нашла применения в промышленности. Несмотря на привлекательность борирования в

газовых средах, оно также не нашло широкого применения в промышленности по ряду причин (сложность оборудования, невысокая надежность и нестабильность результатов технологии, взрывоопасность и некоторых других). Вместе с тем известно, что борирование с использованием порошка технического карбида бора в качестве основного компонента насыщающей среды имеет ряд преимуществ, таких как общедоступность, простота и надежность технологии, высокая стабильность результатов, возможность многократного использования насыщающей среды.

Нами выбран метод диффузионного легирования в порошковых смесях, в качестве основного борсодержащего компонента – порошок технического карбида бора, а в случае боросилицирования в качестве кремнийсодержащего насыщающего компонента – карбид кремния [1, 2]. Для проведения предварительных исследований, исходя из собственного опыта и рекомендаций для борирования, брали карбид бора, а для боросилицирования порошки карбидов бора и кремния первоначально взяли в соотношении 40:60 [3, 4]. При этом предполагалась в последующем обязательная оптимизация состава насыщающей среды и условий диффузионной обработки. Установлено, что весьма важную роль играет соотношение в порошковой смеси насыщающей и насыщаемой сред. Наилучшее их соотношение установили эмпирически при постоянных температурно-временных параметрах (рис. 1). Как следует из рис. 1, формирование сплошного боридного слоя на порошке ПР-Х18Н15 наблюдается в том случае, когда количество карбида бора в 4 раза и более превышает количество стального порошка в смеси. Меньшее количество карбида бора не обеспечивает образования сплошного боридного слоя, что в последующем является причиной неудовлетворительной самофлюсуемости и наплавляемости порошка. Увеличение доли карбида бора с четырех до пяти частей повышает мощность диффузионного источника, активизирует рост сплошного борированного слоя. При соотношении 5:1 и выше рост диффузионного слоя стабилизируется. Дальнейшее увеличение доли насыщающей среды нецелесообразно, так как это влечет уменьшение

доли стального порошка, и в результате снижается производительность процесса по выходу конечного продукта – борированного порошка.

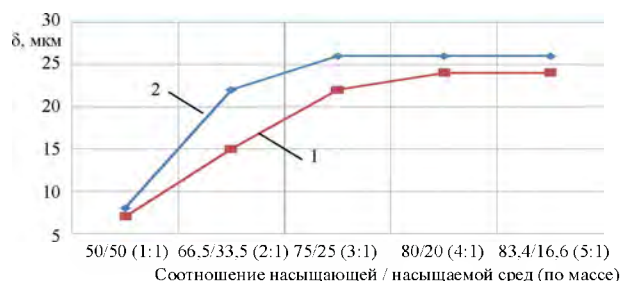


Рис. 1. Влияние количественного соотношения насыщающей и насыщаемой сред на толщину сплошного диффузионного слоя при борировании порошков в течение 2 ч при 920 °С: 1 – ПР-Х18Н10; 2 – ПР-Х18Н15

Кроме того, исследование влияния соотношения компонентов смеси на текучесть также показало, что увеличение доли стального порошка свыше 25 % резко ухудшает текучесть (рис. 2). Названная закономерность связана, прежде всего, со спеканием частиц железного порошка между собой при недостаточном количестве карбида бора в смеси.

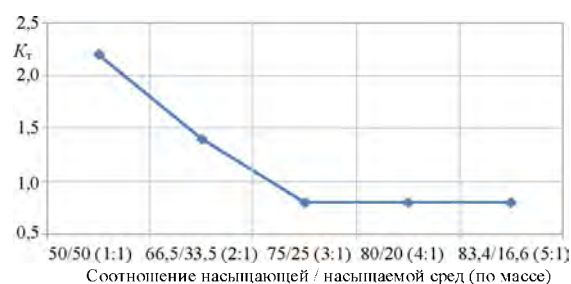
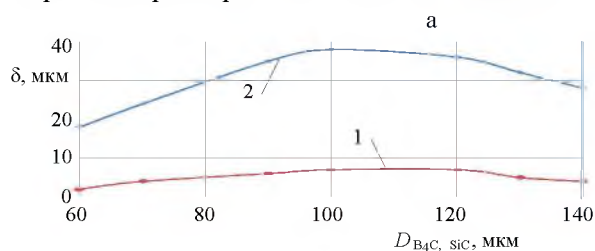


Рис. 2. Влияние соотношения компонентов в смеси на текучесть обработанного порошка ПР-Х18Н15: $T = 920^\circ\text{C}$; $\tau = 2$ ч

Как известно, на результаты химико-термической обработки оказывают влияние размеры частиц порошковых сред [5–7]. Исследования зависимости толщины диффузионного слоя на сфероидизированном порошке железа от размеров частиц насыщающей и насыщаемой сред (рис. 3) показали, что наилучшие результаты обеспечиваются при примерном равенстве размеров частиц составляющих сме-

си. При этом размер частиц должен составлять



60–120 мкм.

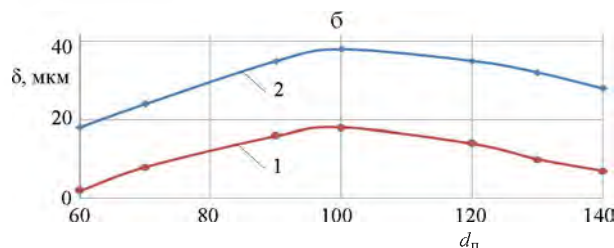


Рис. 3. Влияние размера частиц порошковой среды на толщину диффузионного слоя при борировании порошка ПР-Х18Н15 в течение 2 ч при температуре: 1 – 920 °С; 2 – 1000 °С; а – насыщающая среда; б – порошок ПР-Х18Н15

Наиболее вероятные причины этого таковы. Уменьшение размеров частиц менее 60 мкм снижает толщину слоя в связи с ухудшением газопроницаемости смеси для прохождения парогазовой фазы с галогенидами бора. При укрупнении частиц порошков свыше 120 мкм в связи с уменьшением суммарной площади поверхности частиц стального порошка и карбида бора происходит уменьшение образования галогенидов бора, а следовательно, и снижение количества бора, способного к диффузии. Весьма важным показателем технологии является возможность многократного использования насыщающей смеси. Исследования кратности применения насыщающей смеси позволили выявить следующие закономерности. С увеличением кратности использования смеси растет доля мелкой фракции карбида бора (менее 100 мкм) (рис. 4).

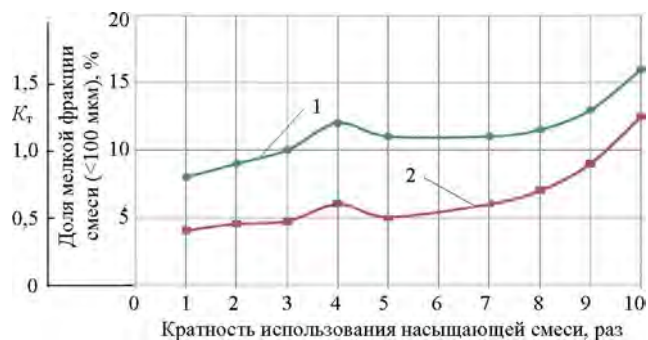


Рис. 4. Влияние кратности использования насыщающей смеси без регенерации на: 1 – уменьшение размеров частиц насыщающей смеси; 2 – текучесть обработанного порошка ПР-Х18Н15

Измельчение карбида бора вызвано его взаимодействием с галогенидами-активаторами с кислородом и окислами и постепенной трансформацией части его в летучие соединения и

истощением порошка по бору (рис. 5а). Интенсивный рост доли мелкой фракции начинается после шести-семикратного использования смеси без регенерации. Аналогичный характер влияния кратности использования насыщающей смеси на текучесть (рис. 4) обработанного порошка, а также исследование внешнего вида порошка с помощью микроскопа свидетельствуют о припекании наиболее мелких частиц карбида бора к железному порошку. Дополнительным подтверждением этому является увеличение интегральной твердости слоя, наплавленного из обработанного порошка при снижении толщины диффузионного слоя на порошке и его микротвердости (рис. 5б). Следует отметить, что до шестикратного использования насыщающей смеси наблюдается некоторый рост толщины диффузионного слоя на порошке, вызванный, вероятнее всего, увеличением реакционной поверхности карбида бора. Однако дальнейшее использование смеси и ее измельчение приводят к уменьшению толщины диффузионного слоя при незначительном уменьшении количества бора в насыщающей смеси. Это вызвано, как уже установлено выше, снижением газопроницаемости смеси. Менее интенсивный подвод галогенидов бора к обрабатываемой поверхности железного порошка является причиной уменьшения доли высокобористой фазы в диффузионном слое на порошке и уменьшения микротвердости диффузионного слоя (рис. 5б). Таким образом, лимитирующим фактором кратности использования карбида бора являются его измельчение и связанное с этим ухудшение технологических и физико-механических характеристик обработанного порошка. Поэтому целесообразно использование насыщающей смеси без регенерации не более шести-семи раз. Затем необходим отсев

образовавшейся мелкой фракции, после чего возможно дальнейшее использование смеси.

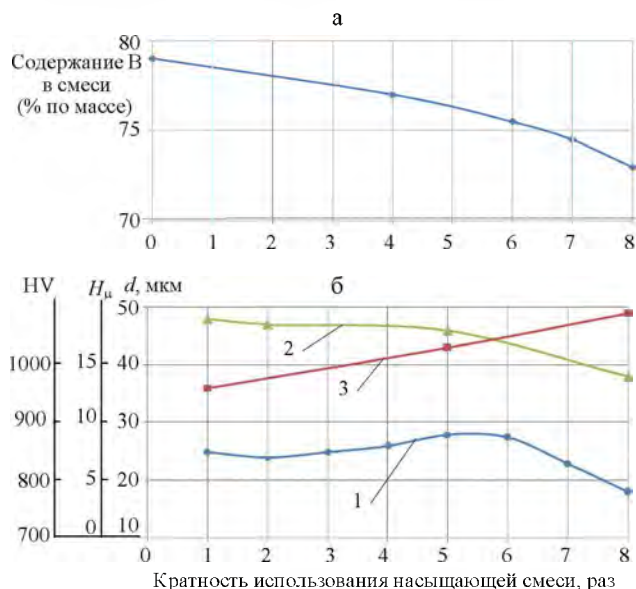


Рис. 5. Влияние кратности использования смеси на: а – содержание в ней бора; б – толщину (1); микротвердость боридного слоя на порошке ПР-Х18Н15 (2); твердость наплавленного слоя (3)

Нами исследовано также влияние активатора на результаты диффузионной обработки порошка на стальной основе. В качестве наиболее приемлемых для борирования чаще всего рекомендуются галогенсодержащие активаторы, в частности фтористые соединения. В нашем случае лучшие результаты были получены при использовании в качестве активатора фтористого натрия и фтористого алюминия (рис. 6) в количестве не более 1,0–1,5 %.

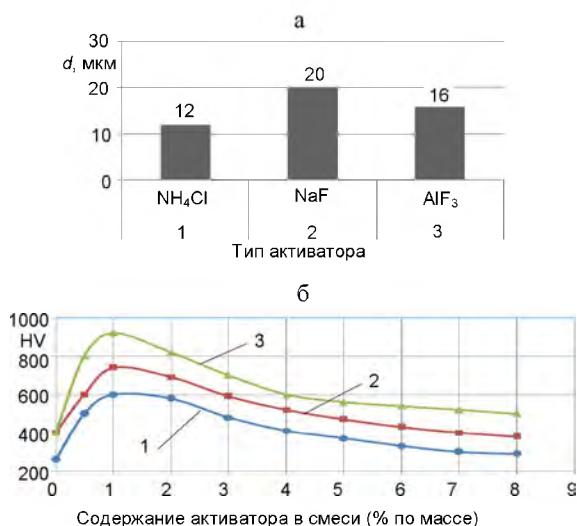
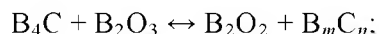


Рис. 6. Влияние типа активатора (а) и его количества в смеси (б) на толщину диффузионного слоя при борировании ПР-Х18Н15 в течение 2 ч при температуре 950 °С

и твердость наплавленного слоя (печное оплавление $T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3\text{ мин}$)

Хлористый аммоний, хотя и обеспечивает при диффузионной обработке в свежей смеси высокий результат по толщине слоя, нежелателен для применения по следующим причинам: резко возрастает дисперсность порошка карбида бора ввиду его разъедания хлоридами и при повторном применении смеси ухудшается ее газопроницаемость, растрескивается поверхность железного порошка, ухудшается его текучесть, повышается склонность к коррозии при контакте с атмосферой.

Наиболее вероятной причиной повышения интенсивности диффузионного насыщения при добавлении 1,0–1,5 % активатора является наличие достаточного количества образующихся в смеси борфторатов, являющихся активными транспортерами бора к насыщаемой поверхности железного порошка. Если фтористый натрий в смесь не вводится, то в значительной мере роль активатора играет B_2O_3 , содержащийся в количестве до 3,5 % (по массе) в карбиде бора. При борировании в порошке технического карбида бора бор образуется и доставляется к насыщаемой поверхности по следующим реакциям:



Перемешивание компонентов смеси лучше всего проводить в течение 15–20 мин в смесителях барабанного типа при скорости вращения 30–100 об/мин. Приготовленная смесь упаковывается в контейнер, который герметизируется засыпкой слоями обработанного карбида бора и затем карбида кремния. При нагреве в процессе выдержки при температурах 650–700 °С карбид бора реагирует с окисляющимся карбидом кремния и образует слой боросиликатов, обеспечивающих герметизацию контейнера. Предварительно проведенная серия экспериментов по определению области температур химико-термической обработки показала, что скорость формирования диффузионных слоев при температурах ниже 800 °С недостаточна для получения необходимых наплавочных свойств порошка (эксперименты проведены в диапазоне

температур 700–1000 °С с интервалом 25 °С и выдержек 2–4 ч). Поэтому обработку проводили при 850–1000 °С в течение двух-четырех часов. После обработки контейнер охлаждали, вскрывали, смесь подвергали магнитной сепарации. Выделенный диффузионно-легированный порошок на железной основе использовали в дальнейшем для получения наплавленных покрытий, а насыщающую среду использовали повторно. Внешний вид получаемого диффузионно-легированного порошка представлен на рис. 7а. Как видно из рис. 7б, в разрезе каждая частица состоит из ядра и диффузионного слоя определенной толщины и фазового состава. Толщина слоя, структура, фазовый и химический состав каждого конкретного типа порошка зависят от состава насыщающей смеси, температуры и продолжительности диффузионной обработки. Естественно, что и свойства получаемых порошков зависят от перечисленных выше параметров.

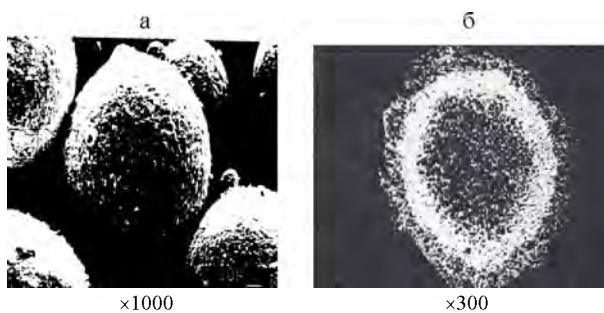


Рис. 7. Диффузионно-легированный порошок ПР-Х18Н15: а – внешний вид, б – микроструктура

ВЫВОД

Исходя из ряда преимуществ (простота, общедоступность, надежность технологии, высокая стабильность результатов, возможность многократного использования насыщающей среды) для диффузионного насыщения порошков на основе железа с целью обеспечения самофлюсуемости и других требуемых свойств выбран метод насыщения в порошковых средах карбидов бора и кремния. Установлено, что для обеспечения стабильности толщины оболочки, хорошей текучести и устойчивости дисперсионного состава наилучшим является соотношение насыщающей среды к насыщаемой в интервале 4:1, соотношение в насыщающей среде (%) $B_4C:SiC = 40:60$ при пример-

ном равенстве размеров частиц и их величине 60–120 мкм, а в качестве активатора наиболее целесообразно использовать фтористые натрий или алюминий в количестве 1,0–1,5 %. Выявлено, что шести-семикратное применение насыщающей смеси без регенерации обеспечивает получение стабильных результатов. Однако дальнейшее ее использование ведет к ухудшению технологических и физико-механических характеристик обработанного порошка ввиду значительного измельчения порошка карбида бора. Регенерация заключается в отсеиве мелкой (мельче 60 мкм) фракции. Наибольшую стабильность результатов по толщине диффузионного слоя обеспечивают насыщающие среды, содержащие (40–80) % B_4C , (20–60) % SiC при содержании насыщаемого порошка на основе аустенитных сталей 25–33 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Разработка** теоретических основ и техпроцессов получения самофлюсующихся порошков на железной основе, используя принципы диффузионного насыщения: отчет о НИР (заключ.) / НИИ; рук. темы Ф. И. Пантелеенко. – Новополоцк, 1990. – 91 с. – № ГР 01.98.58658.
2. **О росте** борированного слоя на сферическом порошке железа / Ф. И. Пантелеенко [и др.] // Весці АН БССР. – Сер. фіз.-тэхн. навук. – 1991. – № 1. – С. 22–24.
3. **Пантелеенко, Ф. И.** Самофлюсующиеся порошки на железной основе для защитных покрытий / Ф. И. Пантелеенко, С. Н. Любецкий // Весці АН БССР. – Сер. фіз.-тэхн. навук. – 1991. – № 3. – С. 22–27.
4. **Пантелеенко, Ф. И.** Особенности диффузионного массопереноса при получении самофлюсующихся порошков на железной основе для наплавки и напыления / Ф. И. Пантелеенко, В. М. Константинов, И. Б. Сороговец // Реофизика и теплофизика неравновесных систем: материалы междунар. школы-семинара, Минск, май 1991 г.: в 2-х ч. / АНК Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова АН БССР. – Минск, 1991. – Ч. 2. – С. 89–93.
5. **Пантелеенко, Ф. И.** Разработка эффективных способов получения износ- и коррозионностойких металлических покрытий на деталях машин путем газотермического напыления, наплавки и ХТО / Ф. И. Пантелеенко // Газотермические способы нанесения защитных покрытий: сб. науч. трудов. Программа ПМ / ЧПИ-МАТИ. – Челябинск, 1986. – С. 71–75.
6. **Восстановление** и упрочнение деталей двигателей внутреннего сгорания / Ф. И. Пантелеенко [и др.] // Проблемы обработки поверхностей деталей машин концентрированными потоками энергии: тез. докл. науч.-техн. конф., Минск, 1988 г. / БелНИИНТИ. – Минск, 1988. – С. 120–121.
7. **Пантелеенко, Ф. И.** Самофлюсующиеся порошки и износостойкие покрытия из них / Ф. И. Пантелеенко, С. Н. Любецкий. – Минск: БелНИИНТИ, 1991. – 59 с.